

01102950

THERMOPLASTIC GRAFT COPOLYMER COMPOSITION

PUB. NO.: 58-040350 A]

PUBLISHED: March 09, 1983 (19830309)

INVENTOR(s): YONEYAMA YOSHIKUNI

SHIRAKI TOSHINORI

MORITA HIDEO

APPLICANT(s): ASAHI CHEM IND CO LTD [000003] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 56-138397 [JP 81138397]

FILED: September 04, 1981 (19810904)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide the titled composition which is suitable for use in the production of automobile parts and has excellent mechanical strength, moldability and resistance to impact, wear and weather, etc., by mixing a thermoplastic resin, a specified modified block copolymer and a functional group-containing polymer

CONSTITUTION: A modified block copolymer is prepared by bonding a carboxyl (derivative) group-containing molecular unit to a block copolymer which is composed of at least one aromatic vinyl compound polymer block A and at least one olefin compound polymer block B and in which degree of unsaturation in block B does not exceed 20%. This modified block copolymer, a polymer having a functional group selected from hydroxyl, epoxy, amino, isocyanate and urethane groups, and a thermoplastic resin such as a styrene resin or an acrylic resin, are blended together to obtain the titled composition

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—40350

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 101/00
C 08 G 81/00
C 08 L 53/00

識別記号
庁内整理番号
6911—4 J
7445—4 J
7167—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑮ 熱可塑性グラフト共重合体組成物

⑯ 特 願 昭56—138397
⑰ 出 願 昭56(1981)9月4日
⑱ 発 明 者 米山義邦
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 白木利典

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内
⑳ 発 明 者 森田英夫
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内
㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

明 細 書

1 発明の名称

熱可塑性グラフト共重合体組成物

2 特許請求の範囲

1 (I)成分；下記(II)成分及び(III)成分とは異なる

熱可塑性樹脂

(II)成分；少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体ブロックAと、少なくとも1個のオレフィン化合物重合体ブロックBを有し、しかもブロックBの不飽和度が20%を越えないオレフィン化合物重合体ブロックであるブロック共重合体に、カルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体

(III)成分；水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレタン基から選ばれた官能基を有する重合体

から成る熱可塑性グラフト共重合体組成物。

2 発明の詳細な説明

本発明は反応性官能基を有する重合体を2種

以上ブレンドすることにより製造される熱可塑性グラフト共重合体組成物に関する。さらに詳しくは、熱可塑性樹脂と、少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体ブロックAと、少なくとも1個のオレフィン化合物重合体ブロックBを有し、しかもブロックBの不飽和度が20%を越えないオレフィン化合物重合体ブロックであるブロック共重合体に、カルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体と水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレタン基から選ばれた官能基を有する重合体から成る耐衝撃性、機械的強度、耐摩耗性、耐酸性、耐熱劣化性、成型加工性のすぐれた熱可塑性グラフト共重合体組成物に関するものである。

従来、熱可塑性樹脂の耐衝撃性、機械的強度等の特性を改良するために、改質剤として例えば、ステレンーブタジエンブロック共重合体、ステレンーイソブレンブロック共重合体、または、これらブロック共重合体を部分的に水素添

加したブロック共重合体などを使用することはよく知られている。(例えば、特開昭50-119055号公報、特開昭50-148457号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭52-117940号公報、特開昭52-150457号公報)

しかし、用いる熱可塑性樹脂と上記に挙げた改質剤は、必ずしも相溶性の良いものばかりでなく、目的とする特性の向上を充分に達成しがたう、混合性の悪さに起因した不均一性、異種成分間の相間はくり等により、混合による改質が実現しにくいのが現状である。特に熱可塑性樹脂が極性重合体或いは共重合体である場合、例えばステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどと先に挙げた改質剤とは、両者の相溶性が極めて悪いため、有用なブレンド組成物を得るのが困難であつた。これら現状をふまえて、今までに数多くのブレンド処方改善が試みられ、ブレンド組

成物としてポリイソブチレン、エチレン/酢酸ビニル共重合体をベースとしたヒドロキシル官能性エラストマーと、有効量のコハク酸官能性カップリング剤(ステレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/無水マレイン酸共重合体等)とをブレンドする方法(特開昭55-80435号公報)等の衝撃強度を改善しようとする試みがある。この様な改良方法による衝撃強度の改善はかなり改良されているものの、得られるブレンド組成物の物理的特性(衝撃強度、機械的強度、成形性等の特性)のバランスは悪く、さらに改善の必要があり、工業的有用な改質剤の開発が望まれている。また、このポリアミド以外の他の熱可塑性樹脂も同様の目的で、種々のブレンドに関する改善努力が行なわれ、工業的に有用な素材の開発を試みられているが、ブレンド組成物の物理的特性のバランスは未だ不十分である。

本発明者らは、このような背景のもとで、上記の問題点を改良すべく鋭意研究を重ね、すて

成物の特性を改善する努力がなされてきた。

例えば、ポリアミドに関して言及するならばポリアミドとモノオレフィンおよび不飽和カルボン酸またはそのエステルグラフトもしくは不規則共重合体とブレンドする方法(米国特許第3236914号明細書および3472916号明細書)、ポリアミドとモノオレフィンおよびオレフィン-カルボン酸共重合体とブレンドする方法(米国特許第3273223号明細書)、ポリアミドとアルキルアクリレートエラストマーとブレンドする方法(米国特許第3984497号明細書)、ポリアミドと、エチレン/少なくとも1種の α -オレフィン(C₃~C₆) / 少なくとも1種の非共役ジエン共重合体(EPDM)にコハク酸無水物基を導入した共重合体とブレンドする方法(米国特許第4010223号明細書)、ポリアミドと、ヒドロキシル官能性エラストマー(EPB, EPDM, ポリアクリレート、エチレン/アクリレート共重合体、プロピレン/アクリレート共重合体、

に特開昭55-147552号では、エチレン系不飽和ジカルボン酸無水物と該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーを共重合して得られる多元共重合体の耐衝撃性、機械的強度、耐熱性の改良を提案し、さらに特開昭56-99723号では、エチレン系不飽和ジカルボン酸無水物を重合体構成成分として含まない熱可塑性樹脂の耐衝撃性、機械的特性、成形加工性の改良を提案した。その後さらに官能性重合体のブレンドに関して研究を進めた結果、反応性官能基を有する重合体を2種以上ブレンドして得られるグラフト組成物が、熱可塑性樹脂の所望の性質を損うことなく、優れた耐衝撃性と機械的特性のバランスを保持し、さらに耐摩耗性、耐候性、耐熱劣化性等が優れ、成型材料用途等に好適な素材であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、(I)成分：下記(II)成分及び(III)成分とは異なる熱可塑性樹脂と、(II)成分：少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体ブ

ブロックAと、少なくとも1個のオレフィン化合物重合体ブロックBを有し、しかもブロックBの不飽和度が20多を超えないオレフィン化合物重合体ブロックであるブロック共重合体に、カルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体と、(Ⅲ)成分；水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレタン基から選ばれた官能基を有する重合体から成る熱可塑性グラフト共重合体組成物に関する。

以下、本発明に関して詳細に説明する。

本発明の目的を達成するには、本発明の構成成分である(Ⅰ)成分、(Ⅱ)成分、(Ⅲ)成分が不可欠であり、これらの成分のうちの一つが欠けても本発明の目的は達成できない。すなわち、本発明は、従来のブレンド組成物と異なり、官能基が有している反応性を利用し、官能性重合体を2種以上ブレンドすることによりグラフト組成物を得るとい技術的に意義深い思想に基づくものであり、本発明の(Ⅰ)成分、(Ⅱ)成分および(Ⅲ)

成分、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタル-イソフタルアミド、熱可塑性ポリウレタンなどがあげられるが、これらに限られるものではない。

本発明においては、後述する(Ⅲ)成分及び(Ⅳ)成分とは異なる重合体を(Ⅰ)成分の熱可塑性樹脂として用いる。ここで、(Ⅰ)成分として用いる熱可塑性樹脂が(Ⅲ)成分及び(Ⅳ)成分と異なるとは、(Ⅰ)成分として用いる熱可塑性樹脂を構成する単量体の少なくとも1種が、(Ⅲ)成分及び(Ⅳ)成分を構成する単量体と異なる熱可塑性樹脂、または(Ⅲ)成分及び(Ⅳ)成分を構成する単量体の少なくとも

成分を必須構成成分とすることによつてのみ達成される熱可塑性グラフト共重合体組成物である。

本発明で用いられる(Ⅰ)成分の熱可塑性樹脂は、例えば、ステレン系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアセタール系重合体、アイオノマー樹脂、ふつ素樹脂、塩化ビニリデン樹脂などがあり、具体的には、ポリステレン、耐衝撃性ポリステレン、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、A B B樹脂、ステレンアクリル酸共重合体、ステレン-アクリル酸エステル共重合体、ステレン-メタクリル酸共重合体、ステレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリメチルメタクリレート、M B B樹脂、ポリエ

1種が(Ⅰ)成分中に含有されたい熱可塑性樹脂であることを意味する。(Ⅰ)成分の熱可塑性樹脂としては、平均分子量が10,000~100,000,000,好ましくは50,000~1,000,000のものを用いられる。

つぎに本発明で用いられる(Ⅲ)成分である変性ブロック共重合体は、少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体ブロックAと、不飽和度が20多を超えない少なくとも1個のオレフィン化合物重合体ブロックBとから成るブロック共重合体(以下、これを「基体となるブロック共重合体」と呼ぶ。)に、カルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位が結合した変性ブロック共重合体である。ここでオレフィン化合物重合体ブロックとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のモノオレフィン、あるいはブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルネン誘導体等の非共役ジオレフィンのうちから選ばれ

た1種以上のオレフィン化合物が重合、あるいは共重合した形態を有する重合体ブロックであり、しかも該ブロックの不飽和度は20%以下である。従つてオレフィン化合物重合体ブロックの構成モノマーとして上記に挙げたジオレフィン類を用いた場合には、該ブロック部分の不飽和度が20%を越えない程度まで、水添などの方法により不飽和度を減らす処理が施されていなければならない。またオレフィン化合物重合体ブロックには、ビニル芳香族化合物がランダムに共重合されていてもよい。本発明において、「基体となるブロック共重合体」の具体例として、例えば、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体の水添物、ビニル芳香族化合物とモノオレフィンとのブロック共重合体などが挙げられる。本発明で使用する変性ブロック共重合体は、前記の「基体となるブロック共重合体」に、不飽和カルボン酸またはその誘導体を付加反応させることにより製造できる。

布は、ランダム、テーパー（分子鎖に沿つてモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状、またはこれらの任意の組合せのいずれであつてもよい。なお、本発明における「前駆体としてのブロック共重合体」中には、ビニル芳香族化合物重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとの遷移部等にビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越えるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックが存在してもよいが、かかる重合体ブロックは前記の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックに含めるものとする。

「前駆体としてのブロック共重合体」において、ビニル芳香族化合物の含有量と共役ジエン化合物の含有量の重量比は、10/90~90/10の範囲が好ましく、15/85~85/15の範囲が更に好ましい。かかるブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物の含有量が約60重量%以下、好ましくは55重量%以下の場

本発明において、(B)成分として最も好ましい変性ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとから構成されてゐるブロック共重合体（以下、これを「前駆体としてのブロック共重合体」と呼ぶ。）の共役ジエン部分を、不飽和度が20%を越えない程度まで選択的に水添し、さらに、不飽和カルボン酸またはその誘導体を付加反応により結合させて得られた変性ブロック共重合体である。

「前駆体としてのブロック共重合体」は、少なくとも1個、好ましくは2個以上のビニル芳香族化合物重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを含有するものである。ここで共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との重量比が0/100~50/50、好ましくは0/100~30/70の組成範囲からなる重合体ブロックであり、このブロックにおけるビニル芳香族化合物の分

合には熱可塑性エラストマーとしての特性を示し、「前駆体としてのブロック共重合体」として好適に用いられる。

「前駆体としてのブロック共重合体」を構成するビニル芳香族化合物としては、ステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもステレンが特に好ましい。また、共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等のうちから1種または2種以上選ばれ、中でもブタジエンおよびイソプレンが特に好ましい。上記ブロック共重合体は、数平均分子量が20,000~500,000の範囲であり、分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は、1.05~1.0の範囲が好ましい。また、ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状またはこれらの組合せなどいずれでもよい。さらにブロック共重合体において共役ジエン化合物として、ブタジエンを使用した場合は、ブタジエン部分のマイクロ構

造の1,2結合量が10~80%の範囲が好ましい。変性ブロック共重合体にゴム弾性を持たせることを必要とする場合には、1,2結合量は25~65%、好ましくは35~55%の範囲が推奨される。

上記ブロック共重合体が、ビニル芳香族化合物重合体ブロックまたは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを2個以上含有する場合においては、各ブロックは同一の構造であつてもよいし、モノマー成分含有量、それらの分子鎖における分布、ブロックの分子量、マイクロ構造などの各構造が異なるものであつてもよい。

「前駆体としてのブロック共重合体」の製造方法としては、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-14979号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報などに記載された方法があげられる。これらはすべて、炭化水素溶剤中でアニオン重合開始剤として有機リチウム化合物等を用い、必要に応じて

てのブロック共重合体」の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック中における共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも80%が水素添加されていること、換言すれば共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの水素添加によつて形體的にオレフィン化合物重合体ブロックBに交換されたブロック中の不飽和度が20%を越えないことが必要である。オレフィン化合物重合体ブロックの不飽和度が20%を越えると、熱可塑性グラフト共重合体組成物の成形品の耐水性や耐熱劣化性が劣るため好ましくない。一方、ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物および必要に応じて共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック中に共重合されているビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水素添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。オレフィン化合物重合体ブロックの不飽和度は、赤外分光光度計(IR)や核磁気共鳴装置(NMR)等を用い

ビニル化剤としてジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル化合物、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンの如き第3級アミン、ヘキサメチルホスホアミドの如きホスフィン化合物などのルイス塩基、カップリング剤として四塩化ケイ素やエポキシ化ダイズ油の如き多官能性化合物を用い、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物をブロック共重合する方法であり、直鎖状、分岐状あるいは放射状の構造を有するブロック共重合体として得られる。本発明においては、いかなる重合法で得られたものであつても、上記の範囲のものであれば使用可能である。更け、ブロック共重合体は1種のみならず2種以上の混合物として使用することも可能である。

上記の「前駆体としてのブロック共重合体」を、公知の方法、例えば特公昭42-8704号公報に記載の方法で水添することにより「基体となるブロック共重合体」が得られる。「基体となるブロック共重合体」は、「前駆体とし

た機器分析、ロード測定法等による測定分析などにより測定できる。

「基体となるブロック共重合体」は、次いで不飽和カルボン酸またはその誘導体との付加反応により変性され、本発明で使用する変性ブロック共重合体が合成される。不飽和カルボン酸またはその誘導体の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ピシクロ[2,2,1]-5-ヘプタン-2,3-ジカルボン酸等や、これらジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミドなど、アクリル酸、メタクリル酸等や、これらモノカルボン酸のエステル、アミドなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合しても使用できる。これらの中では不飽和ジカルボン酸またはその誘導体が好ましく、とりわけ無水マレイン酸が好ましい。

変性ブロック共重合体は、「基体となるブロック共重合体」に不飽和カルボン酸またはその

誘導体を溶液状態または熔融状態において、ラジカル開始剤を使用あるいは使用せずして付加せしめることによつて得られる。これら変性ブロック共重合体の製造方法に関しては、本発明においては特に限定はしないが、得られた変性ブロック共重合体がゲル等の好ましくない成分を含んだり、その熔融粘度が著しく増大して加工性が悪化したりする製造方法は好ましくない。好ましい方法としては、例えば押出機中で、ラジカル開始剤存在下で、「基体となるブロック共重合体」と不飽和カルボン酸またはその誘導体と反応させる方法が挙げられる。

変性ブロック共重合体に含まれるカルボン酸またはその誘導体基を含有する分子単位の量、即ち不飽和カルボン酸またはその誘導体の付加量は、本発明において使用する変性ブロック共重合体全体の平均値として、「基体となるブロック共重合体」のポリマー100重量部あたり0.05~2.0重量部が好ましく、0.1~1.0重量部が更に好ましい。付加量が0.05重量部以

下では副成物とした場合、「基体となるブロック共重合体」に比較して、ほとんど改良効果がなく、また、付加量を2.0重量部以上にしても、改良効果はそれ以下と比べて、改良の効果の増加はほとんど見られない。

変性ブロック共重合体中のカルボン酸またはその誘導体基を含有する分子単位の含有量は、赤外分光光度計や滴定等による方法により容易に把握することができる。また、本発明においては、(II)成分として使用する変性ブロック共重合体中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の付加量が全体の平均値として上記範囲を満たす範囲内において未変性のブロック共重合体（「基体となるブロック共重合体」）が含まれていてもよい。

つぎに、本発明で用いられる(II)成分である変性ブロック共重合体に付加させた不飽和カルボン酸またはその誘導体と化学的に結合するか、強い相互作用を示す官能基を有する重合体であり、水酸基、エポキシ基、アミノ基、

イソシアネート基、ウレタン基から選ばれた官能基を有する重合体である。これら重合体は、重合可能な上記の官能基を有する官能性単量体又は該単量体とそれと共重合し得る他のビニル単量体をラジカル重合することによつて得られる極性重合体のほかに、官能性化合物をポリ付加またはポリ縮合することによつて得られる極性重合体であり、重合体主鎖末端、または重合体側鎖の位置に、カルボン酸またはその誘導体と反応可能な、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレタン基のうちから選ばれた官能基を有する。

極性重合体を構成する官能性単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、イタコン酸モノグリシジルエステル、フタルトリカルボン酸モノグリシジルエステル、フタルトリカルボン酸ジグリシジルエステル、フタルトリカルボン酸トリグリシジルエステル、ステレン-P-グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ

-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、P-グリシジルステレン、さらに、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N、N-ジプロピルメタクリルアミド、N、N-ジブチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、P-(2-ビス(エチルアミノ)アミノエチル)ステレン、P-(2-イソプロピルアミノエチル)ステレン、P-(2-ジエチルアミノエチル)ステレン、 α -(2-ジエチルアミノエチル

) スチレン, 2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート, 2-N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート, 2-N, N-ジブチルアミノエチルアクリレート, 3-N, N-ジエチルアミノプロピルアクリレート, 2-N, N-ジブチルアミノプロピルアクリレート, 3-N, N-ジブチルアミノプロピルアクリレート, 2-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート, 2-N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート, 2-N, N-ジブチルアミノエチルメタクリレート, 3-N, N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート, 2-N, N-ジブチルアミノプロピルメタクリレート, さらに, ポリエチレングリコールモノメタクリレート, アリルアルコール, ヒドロキシスチレン, 2-ヒドロキシエチルメタクリレート, 2-ヒドロキシエチルアクリレート, 2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどを挙げることができる。

さらに, これら官能性単量体と共重合し得るその他のビニル単量体としては, 例えば, エチ

レン, 塩化ビニル, 酢酸ビニル, ビニルトルエン, スチレン, α -メチルメタクリレート, 1,4-ブタジエン, 2-メチルメタクリレート, 2-エチルメタクリレート, シクロヘキサシロキサクリレート, シクロヘキサシルアクリレート, 2-エチルヘキサシルメタクリレート, 2-エチルヘキサシルアクリレート, オクタシロキサクリレート, オクタシロキサメタクリレート, ターシヤリブチルメタクリレート, ターシヤリブチルアクリレート, イソブチルアクリレート, イソブチルメタクリレート, α -ブチルメタクリレート, α -ブチルアクリレート, イソプロピルメタクリレート, イソプロピルアクリレート, プロピルメタクリレート, エチルメタクリレート, エチルアクリレート, メチルメタクリレート, メチルアクリレートなどが挙げられ, 所望により, これらのビニル単量体の2個またはそれ以上の混合物も使用することができ, 多元共重合体として得ることができる。

上記の官能性単量体または該単量体とそれと

共重合し得る他のビニル単量体から構成される(調成分)の極性重合体の製造方法は, 公知の重合方法, 例えば, 溶液重合法, 乳化重合法, 塊状重合法, 塊状-懸濁重合法, 懸濁重合法等によるラジカル重合方法が工業的に有利に用いられる。このようにして, 得られる極性重合体は低分子量の重合体又は共重合体も使用できるが, 一般には分子量が5,000~1,000,000, 好ましくは, 10,000~800,000, さらに好ましくは, 20,000~500,000のものが使用される。共重合体中の水酸基またはエポキシ基またはアミノ基含有ビニル単量体の含量は1~50重量%が好ましく, さらに好ましくは5~30重量%である。

さらに(調成分)として有用な極性重合体であるポリアミドは, 通常2~20個の炭素原子を有する二塩基酸またはその誘導体と, 2~15個の炭素原子を有するジアミンとを等モル量において縮合させるか, 3員環以上のラクタムをラクタム重合させるか, α -アミノ酸などを重縮

合することによつて工業的に有利に製造される。有用なジアミンとしては, ヘキサメチレンジアミン, ノナメチレンジアミン, ウンデカメチレンジアミン, ドデカメチレンジアミン, メタキシリレンジアミン等が挙げられ, 有用な二塩基酸としては, アジピン酸, セバシン酸, テレフタル酸, イソフタル酸, ドデカン二塩基酸, グルタル酸等が挙げられる。さらに ϵ -カプロラクタム, エナントラクタム, α -ピロリドン, α -ピペリドン, アミノカプロン酸, 7-アミノヘプタン酸, 9-アミノノナン酸, 11-アミノウンデカン酸などの重合体がある。これらの重合体または共重合体であるポリアミドは, ナイロン4, 6, 7, 8, 11, 12, 6.6, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6T, 6/6.6, 6/12, 6/6Tなどであり, これらのポリアミドの数平均分子量は, 200~30,000のものが好ましく, 融点は150~270°Cのものである。本発明の組成物によりすぐれた加工性を求めるならば, 20,000以下の数平均分

子量、220℃以下の融点を有するポリアミドが好ましい。

さらに、(Ⅱ)成分として有用な極性重合体であるポリウレタンは、分子量500~10,000のポリエステルまたはポリエーテルを $[\text{NCO}] / [\text{OH}] + [\text{COOH}]$ または $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ を約1前後の比率で、ジイソシアネートと反応させ、末端に遊離のイソシアネート基を有するマクロジイソシアネート(プレポリマー)である。さらに所望により、このプレポリマーをヒドラジン、ジアミン、エチレングリコール、水等の活性水を有する鎖伸長反応剤を加え、それぞれが、ビスウレタン結合、尿素結合、ウレタン結合をつくつて高重合度ポリマーにしたものでもよい。ポリウレタンの基体となるポリエステルは、従来の公知の方法で製造され、例えば、アジピン酸またはアゼライン酸等とポリエチレングリコール、またはポリプロピレングリコール等とを反応させ、両末端にOH基を存在させたものも好適に使用できる。さらに、ポ

リウレタンの基体となるポリエーテルも同様に、従来の公知の方法で製造され、具体的には、酸化エチレン、酸化プロピレンからのポリエーテルを基体にした両末端OH基を有するものも好適に使用できる。これらポリエステルまたはポリエーテルと反応させるジイソシアネートとしては、例えば、1,5-ナフタルジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等があげられる。本発明で有用なポリウレタンは、分子量が、5000~500,000、好ましくは10,000~300,000の熱可塑性ポリウレタンが良好に用いられる。

さらに本発明の(Ⅱ)成分として用いられる、ビニルアルコール系重合体は、ビニルアルコール単位からなる重合体、またはビニルアルコールの単位を含む共重合体であり、先に述べたラジカル重合による公知の常法で製造され得る重合体である。例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体は、対応するエチレン-酢酸ビニル

共重合体を出発物質とするが、このエチレン-酢酸ビニル共重合体としては、その酢酸ビニルの含有量が0.5~80モル多のものが一般的である。上記ポリマーは、酢酸ビニル単位の10~100モル多がケン化され、エチレン-ビニルアルコール共重合体となつている。本発明(Ⅱ)成分として、各種のポリビニルアルコールないしはオレフィン-ビニルアルコール共重合体を使用できるが、加工性、機械的特性の面からエチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましい。

本発明の熱可塑性グラフト共重合体組成物は、上記に掲げた(Ⅰ)成分、(Ⅱ)成分、(Ⅲ)成分から構成されるものであり、本発明の主旨を損わない限り、さらに所望により他の熱可塑性樹脂を混合してもかまわない。

本発明で用いる(Ⅲ)成分が有するカルボン酸基またはその誘導体基は、(Ⅱ)成分が有する水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレタン基と反応し、本発明で意図深いグラフト物(Ⅲ)-(Ⅳ)グラフト物)を提供し、(Ⅰ)成分の熱

可塑性樹脂中に任意に分散させることにより、(Ⅰ)成分の耐衝撃性等の機械的強度を向上させることができる。

尚、本発明においては、用いる(Ⅲ)成分と(Ⅳ)成分の各々全てが(Ⅲ)-(Ⅳ)グラフト物を形成している必要はなく、(Ⅲ)成分及び/または(Ⅳ)成分の一部が(Ⅲ)-(Ⅳ)グラフト物を形成しない状態で本発明の組成物中に混在していてもよい。本発明の好適な実施態様としては、用いる(Ⅲ)成分及び/または(Ⅳ)成分の10重量多以上、好ましくは30重量多以上、更に好ましくは50重量多以上が(Ⅲ)-(Ⅳ)グラフト物を形成している組成物が推奨される。

また、ここで用いる(Ⅲ)成分と(Ⅰ)成分の次の関係は、本発明の効果を発揮するため推奨される。即ち、(Ⅲ)成分の重合体と(Ⅰ)成分の熱可塑性樹脂の溶解度パラメーターの差($\Delta\delta$)が、 $\Delta\delta \leq 3$ (δ は溶解度パラメーターであり、構成元素の凝集エネルギー密度と分子容の比の平方根で表わされ、HildebrandとScottによつて定

載されたものである。溶解度パラメーターの値は、例えば Polymer Handbook の第四章第341～368頁に記載されており、さらに Journal of Applied Chemistry 第3巻、71～80頁、1953年の Small の報文データを用いて構成要素から計算することができる。)、好ましくは $\Delta 8 \leq 1.5$ 、さらに好ましくは $\Delta 8 \leq 1.0$ であり、これが(Ⅱ)グラフト物と(Ⅰ)成分の溶解性を良くする上で望ましい。特に好ましい実施態様は、(Ⅱ)成分の重合体が水酸基、エポキシ基、アミノ基等の官能基を有する単量体から構成されるほか、(Ⅰ)成分の熱可塑性樹脂を構成している少なくとも1種以上の同種の単量体と当該単量体とを共重合した多元共重合体であることが望ましい。

本発明の熱可塑性グラフト共重合体組成物は、上記に示した(Ⅰ)成分、(Ⅱ)成分、(Ⅲ)成分の各組成および配合量を選ぶことにより、熱可塑性樹脂組成物もしくは、熱可塑性エラストマー組成物として得ることができる。熱可塑性樹脂組成物

を用い、しかも(Ⅱ)成分+(Ⅲ)成分と(Ⅰ)成分の重量比が、 $98/2 \sim 50/50$ 、好ましくは $95/5 \sim 60/40$ 、更に好ましくは $90/10 \sim 70/30$ の範囲が推奨される。なお、本発明の組成物において(Ⅱ)成分と(Ⅲ)成分の配合量比は、一般に(Ⅱ)/(Ⅲ) = $10 \sim 97/90 \sim 3$ 、好ましくは $30 \sim 95/70 \sim 5$ 、さらに好ましくは $50 \sim 90/50 \sim 10$ (重量%) の範囲から選定される。

このように本発明の熱可塑性グラフト共重合体組成物は、(Ⅰ)成分が2～98重量%、および(Ⅱ)成分の含有量が90～3重量%である(Ⅲ)成分と(Ⅱ)成分の混合物2～98重量%から成る熱可塑性樹脂組成物もしくは熱可塑性エラストマー組成物であり、耐候性、耐熱劣化性等に優れるため得られるこれらの熱可塑性グラフト共重合体組成物は、各種成型材料用途に好適に使用できる。

本発明の熱可塑性グラフト共重合体組成物は、その各成分の組成比に応じて一般の高分子物質

を得る場合の組成比としては、(Ⅱ)成分中のビニル芳香族化合物の含有量が60重量%を超え、90重量%以下、好ましくは65重量%以上85重量%以下の場合には、(Ⅰ)成分と(Ⅱ)成分+(Ⅲ)成分の重量比が $90/10 \sim 5/95$ 、好ましくは $85/15 \sim 10/90$ 、更に好ましくは $80/20 \sim 15/85$ の範囲が、また(Ⅱ)成分中のビニル芳香族化合物の含有量が10重量%以上60重量%以下、好ましくは15重量%以上55重量%以下、更に好ましくは20重量%以上50重量%以下の場合には、(Ⅰ)成分と(Ⅱ)成分+(Ⅲ)成分の重量比が $98/2$ 以上 $50/50$ 未満、好ましくは $95/5 \sim 60/40$ 、更に好ましくは $90/10 \sim 70/30$ の範囲が推奨される。また、ゴム状ないし皮革状の熱可塑性エラストマー組成物を得る場合の組成比としては、ビニル芳香族化合物の含有量が10重量%以上60重量%以下、好ましくは15重量%以上55重量%以下、更に好ましくは20重量%以上50重量%以下の変性ブロック共重合体

の混合に用いられる各種配合樹脂により、兩種状態で混合することにより調整できる。それらの混合態様として好適なものは、例えば一軸または多軸のスクリーン押出機、ミキシングロール、パンパリーミキサー、ニーダー、ノズベンダー等の混合装置が挙げられる。

本発明の組成物を調整するにあたり、(Ⅱ)成分、(Ⅲ)成分を前もって混合し(Ⅱ)-(Ⅲ)グラフト共重合体を得、次いで(Ⅰ)成分を添加し混合する方法が好ましいが、その他本発明の効果が発揮できるような任意の混合方法を選んでもよい。また、本発明の組成物を調整するための混合条件は、本発明の構成成分(Ⅱ)、(Ⅲ)の各成分が本発明の主旨である官能基によるグラフト反応を十分達成するような混合温度、混合時間が選ばれる。

(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)各成分の通常混合温度は、一般に各成分の融点以上で行なわれ、混合時間は、各成分が相互に分散するまで行なわれる。この混合の際、必要に応じてグラフト反応を促進させるため、第3級アミン、アンモニウム塩、有機酸

塩、有機キレート化合物等の触媒を添加してもよい。

また、本発明の組成物は、上記に示した混合装置による混合の他に、本発明の構成成分および必要に応じて触媒を適当な溶媒中で混合して得ることも可能である。

本発明の熱可塑性グラフト共重合体組成物は、さらに他のゴム状物質、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリ(スチレン/ブタジエン)、ポリ(エチレン/プロピレン/非共役ジエン)等をその性質を損わない程度に混合してもよく、また添加剤として、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、滑剤、難燃化剤、顔料等を添加することも可能である。

また、ガラス繊維を本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して150重量部以下、好ましくは10~100重量部配合してなる組成物は、剛性、耐熱性、機械的強度がさらに向上し、優れた成形品用素材を提供する。用いるガラス繊維としては、通常樹脂混合に使用され

ている直径2~20 μ 、長さ50~20,000 μ のものが良い。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を例えば靴底用の素材として使用する場合、充てん剤や顔料としての炭酸カルシウム、クレー、シリカ、二酸化チタン等の微粉末状固体、硬さ調節剤としてのポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の樹脂類、成形加工性調節剤としてのパラフィン系油、ナフタン系油等のプロセス油などを必要に応じて配合することができる。これら添加剤の配分量としては以下のものが一例として挙げられる。

本発明の熱可塑性エラストマー	100重量部
樹脂類	30~100重量部
プロセス油	50~100重量部
微粉末状固体	20~200重量部

本発明の熱可塑性グラフト共重合体組成物は、従来公知の任意の成形加工方法、例えば、押出成形、圧縮成形、射出成形、回転成形、中空成形などによつてシート、発泡体、フィルム、各

種形状の射出成形品、中空成形品、圧縮成形品、回転成形品等極めて多種多様にわたる実用上有用な製品に容易に成形加工でき、自動車部品、電気部品、機械部品、履物、電線ケーブル、食品包装容器、接着材料等に利用することができる。

なお、この様にして得た本発明の熱可塑性グラフト共重合体組成物を素材とする成形品は、必要に応じて塗装やメッキを施すことができる。

塗装する場合、塗料としてはアクリルまたはビニル変性アクリル樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、フェノール樹脂系塗料、メラミン樹脂系塗料、ユリア樹脂系塗料等、公知のいずれの塗料も使用できる。

また、メッキ処理による金属的な感触を与えることもできる。メッキ方法としては、化学メッキや電気メッキ等、従来公知のいずれの方法でも実施できる。

以下、実施例を示すが、これは本発明をより

具体的に説明するものであり、本発明の範囲をこれらの例に限定するものでないことは言うまでもない。

(以下余白)

(i) 水添ブロック共重合体の調整

ローブチルリチウム重合触媒とし、ローヘキサンまたはシクロヘキサン溶液中で、テトラヒドロフランをビニル含量調節剤として、ブタジエンとステレンとをアニオン・ブロック共重合することにより、表1に示したようなブロック共重合体を合成した。

表 1

試料番号	(注1)	ステレン含有量 (wt%)	(注2)	数平均分子量
	ポリマー構造		ブタジエン部分のビニル含量 (%)	
A-1	B-S-B-S	40	42	55,000
A-2	S-B-S	30	38	75,000
A-3	S1(B-S) ₄	30	48	164,000
A-4	S1(B-S) ₄	70	53	105,000
A-5	S-B'-S	80	36	120,000

(注1) Bはブタジエン重合体ブロック、B'はブタジエン-ステレンランダム共重合体ブロック、Sはステレン重合体ブロックを示す。試料A-3及びA-4においてはガブリング剤として四塩化ケイ素を使

用した。ク共重合体から、未反応の無水マレイン酸を加熱減圧除去し、安定剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を、重合体100重量部あたり0.5重量部添加した。この水添ブロック共重合体を分析したところ、表2の結果が得られた。

表 2

試料番号	水添前のポリマー	無水マレイン酸の付加量 (wt%) (注3)	トルエン不溶分 (wt%)
B-1	A-1	1.8	0.04
B-2	A-2	0.7	0.05
B-3	A-3	2.3	0.05
B-4	A-4	1.2	0.02
B-5	A-5	0.5	0.01

(注3) 無水マレイン酸の付加量は、ナトリウムメタレートによる滴定により測定した。なお、無水マレイン酸の付加量は、無水マレイン酸とパーヘキサ25Bの添加量を変えることにより調節した。

用した。

(注2) 被還元共重合体を用いて測定した。

次に、表1に示したブロック共重合体を、ローヘキサンとシクロヘキサンの混合溶液またはシクロヘキサン溶液中で、ナフテン酸コバルトとトリエチルアルミニウムを触媒として、水素圧7kg/cm²、温度50℃で5時間水素添加を行って、ブタジエンブロック部分の二重結合の約90%が水素添加され、ステレンブロック部分のベンゼン環はほとんど水添されずに残った、選択的に水添されたブロック共重合体を合成した。触媒残渣の金属は塩酸水溶液-メタノールで洗浄して除去した。

(ii) 変性ブロック共重合体の調整

上記(i)で合成した水添ブロック共重合体100重量部に対して3重量部の無水マレイン酸、0.1重量部のパーヘキサ25B(日本油脂社製)を均一に混合した後、窒素雰囲気下でスクリーン押出機(単軸、スクリーン直径20mm、L/D=24、フルフライト型スクリーン)に供給し、シリンダー温度250℃でマレイン化反応を行なった。得られた変性プロ

(iii) 組成の調整

官能性重合体である(iii)成分は、グリンジルメタクリレートあるいは2-N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレートを官能性単量体とし、該単量体と共重合可能な単量体としてステレン、アクリロニトリル、エチレン、酢酸ビニル、メチルメタクリレートから選んだ単量体を用いて重合を行ない、官能性共重合体を得た。また、ビニルアルコール系重合体として、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物である商品名「EVAL-EP-E」(タラレ製)を、また、ウレタン基、アミノ基を有する熱可塑性ポリウレタン、ポリアミドを(iii)成分として用いた。(表3に(iii)成分として用いた重合体を示す。)

実施例 1~7および比較例1~4

(i)成分：ステレン-無水マレイン酸共重合体として商品名「ダイラータ232」(アーク社製)

(ii)成分：前記で得た変性ブロック共重合体(試料：B-1, B-2, B-3)および、未変性のブロック共重合体(試料：A-1, A-2, A-3)

表3 本発明で使用した(Ⅲ)成分

試料記号	重合体名	組成及び構造
SAG	スチレン/アクリロニトリル/ グリシジルメタクリレート共重合体	65/25/10 分子量： 63000
EG	エチレン/グリシジルメタクリレート 共重合体	90/10 分子量： 21,000
SAAM	スチレン/アクリロニトリル/ 2-N, N-ジエチルアミノエチル メタクリレート共重合体	70/25/5 分子量： 53000
EVG	エチレン/酢酸ビニル/ グリシジルメタクリレート共重合体	64/29/7
SG	スチレン/グリシジルメタクリレート 共重合体	90/10 分子量： 61,000
EVAL	エチレン/酢酸ビニル共重合体 のケン化物	—
PU	熱可塑性ポリウレタン	—
PA	ポリアミド (ナイロン-6)	分子量： 18000
BMG	スチレン/メチルメタクリレート/ グリシジルメタクリレート共重合体	25/70/5 分子量： 55000

ン樹脂(分子量120,000, n-ヘプタン抽出で約95%の残留物を有する結晶性PP), ポリカーボネート樹脂(4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンポリカーボネート)スチレングラフト化ポリフェニレンエーテルを, 表5に示す種々の配合比で40mmφ押出機で混練し, ペレット化した種々の熱可塑性樹脂組成物を得た。その後, 射出成型機を用いテストピースを得て, アイゾット衝撃強度, 引張強度の物性試験を行なった。

表5の結果から明らかのように, 本発明の熱可塑性樹脂組成物は, 変性ブロック共重合体を用いることにより, 耐衝撃性, 引張強度に優れ, (I)成分である熱可塑性樹脂の特性を実用上好ましく改善できる。

さらに, 上記の実施例19~24比較例14~19で用いたテストピースと同じものを使つて, 耐侯性試験及び耐熱老化性試験を行なった。耐侯性試験は, ウェザオメーター500時間暴露後のアイゾット衝撃強度を測定した。また耐熱老化性試験は, テストピースを120℃の雰囲気下に約1ヶ月間

(Ⅲ)成分: EVAL, SG, PA, PUを用いて, 200℃のミキシングロールで10分間混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得た。

表4Kは, 組成物の配合量および試験結果を示す。表4に示す如く, 本発明で規定する変性ブロック共重合体を用いた場合, その基体となるブロック共重合体の構造が異なつていても, 本発明の範囲外にある未変性ブロック共重合体を用いた場合と比べ, 耐衝撃性, 引張強度に優れ, かつバランスのとれた物性を保持している組成物であることが明らかである。(表4は第50頁に示す。)

実施例 8~24および比較例5~19

(I)成分として, スチレン-アクリロニトリル共重合体であるAS樹脂, 商品名「タイリル769」(旭ダウ社製), ポリブチレンテレフタレート, 商品名「Valox 310」(GE社製), ナイロン-6, ナイロン-66, ポリフェニレンオキシド(PPO; GE社製), ポリスルホン(ポリスルホンP-1700; UCC社製), ポリフェニレンスルフィド(ライオンR-6; アイソップス社製), ポリプロピレ

ン樹脂(分子量120,000, n-ヘプタン抽出で約95%の残留物を有する結晶性PP), ポリカーボネート樹脂(4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンポリカーボネート)スチレングラフト化ポリフェニレンエーテルを, 表5に示す種々の配合比で40mmφ押出機で混練し, ペレット化した種々の熱可塑性樹脂組成物を得た。その後, 射出成型機を用いテストピースを得て, アイゾット衝撃強度, 引張強度の物性試験を行なった。

その結果, 実施例19~24のテストピースは, 上記試験前のアイゾット衝撃強度の70%以上の保持率を有していたが, 比較例14~19のテストピースは, アイゾット衝撃強度の保持率が50%以下しか示さず, 本発明の組成物は耐侯性及び耐熱老化性に優れることが明らかになつた。(表5は第51及び第52頁に示す。)

実施例 25~27

表6に示した処法に従い, ガラス繊維を含有する本発明の(I)成分, (II)成分, (Ⅲ)成分から成る熱可塑性グラフト共重合体組成物を, 40mmφ押出機にて混練押出してペレットを得た。このペレットを射出成形してテストサンプルを作成し, 衝撃強度を測定した。結果を表6に示した。(表6は第53頁に示す。)

実施例 28および比較例20~22

表7に示した配合で熱可塑性樹脂を作るに当り, (II)成分である本発明で規定する変性ブロック共重合体および本発明の範囲外にある未変性ブロック共重合体を, (Ⅲ)成分と前もつて200℃のミキシングロールで5分間混練した。その後, さらに(I)成

分である熱可塑性樹脂を添加し、5分間ミキシン
グロールで混練し、(I)、(II)、(III)成分からなる熱可
塑性樹脂組成物を得た。組成物の特性、及び(I)成
分、(II)成分、(III)成分の効果を知るべく、230℃で
圧縮成形を行ない、各種の物性測定を行なった。
表7に結果を載せた。

表7に示す如く、本発明の組成物は顯著に耐衝
撃性の改良が認められ、かつ引張強度も優れ、実
用特性上十分な強度を有する熱可塑性樹脂組成物
である。また(I)成分、(II)成分、(III)成分から本発明
の組成物が構成されているが、(I)成分の特性を改
良する上で、(II)成分、(III)成分のいずれか一つが欠
けても本発明の効果を引き出すことは不可能であ
り、さらに(II)成分が変性ブロック共重合体でなけ
れば本発明の効果を引き出すことが困難であるこ
とがわかる。

また、前記と同様の方法で耐衝撃試験を行つた
ところ、実施例28のテストサンプルは、アイゾ
ット衝撃強度の保持率が75%であつた。(表7
は第53頁に示す。)
実施例29~40および比較例23~34

約10分間混練して、熱可塑性エラストマー
状の組成物を得た。

得られた各組成物の圧縮成形テストピースの耐
摩耗性を測定し、結果を表8に示した。

表8より、本発明の熱可塑性エラストマー組成
物は、未変性ブロック共重合体を用いた比較例の
組成物に比して耐摩耗性に優れることが分かる。

さらに、前記と同様に、耐衝撃試験を行なつた
ところ、実施例29~40のテストピースは、耐衝
撃試験前の特性に近い値を示し、ゴムのな弾性が
十分に保持されていたのに対し、比較例23~28
のテストピースはゴムのな弾性が失なわれており、
本発明の熱可塑性エラストマー組成物は極めて優
れた組成物であることが明らかになつた。(表8
は第54及び第55頁に示す。)

(以下余白)

次の処法に基づき、本発明の熱可塑性エラスト
マー組成物および比較例としての組成物を得た。

(I) 組成物配合比 重量部

(I)成分 30
(II)成分(変性ブロック共重合体 100

または未変性ブロック共重合体)

(III)成分 20
ナフタン系プロセスオイル 50
酸化チタン 1
安定剤(2,2-メチレンビス(4-メチル-
6-tert-ブチルフェノール)) 1

使用した(I)、(II)、(III)各成分の種類は表8を参
照。なお、(I)成分はいずれも冷凍粉砕し、粒
径50メッシュ程度の粉末で使用した。

(II) 混練条件

予め所定量のナフタン系プロセスオイルを
含有させた(II)成分と(III)成分を、170℃~200
℃に加熱した加圧ニーダーに投入して約15
分間混練した後、(I)成分と酸化チタン、安定
剤との混合物を徐々に投入し、投入後さらに

表 4

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(I)成分 アイソブレン (重量%)	70	50	70	70	70	70	70	100	70	70	70
(II)成分 試験記号 (重量%)	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1	—	B-1	B-2	B-3
(III)成分 試験記号 (重量%)	25	25	25	25	25	25	25	—	25	25	25
酸化チタン 試験記号 (重量%)	5	25	5	5	5	5	5	—	5	5	5
ロブクセル 試験記号 (重量%)	105	98	106	110	102	100	95	111	98	89	95
引張強度 (kg/cm ²)	7.6	18.4	8.8	9.7	7.2	6.8	10.0	1.2	1.4	1.1	1.2
引張強度 (kg/cm ²)	375	420	360	400	380	370	375	385	270	255	265

表 5 - 1

項目	番号	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
		8	9	10	11	5	6	12	7	13	8	14	9	15	10	16	11	17	12	18	18
(I)成分	※試料記号	AB	AB	AB	AB	AB	AB	PBT		PPO		PS		PPS		PP		PC		GPPE	
	(重量%)	65	65	65	75	65	75	70		60		70		70		85		80		65	
(II)成分	試料記号	B-1	B-2	B-3	B-1	A-1	A-1	B-1	A-1	B-1	A-1	B-1	A-1	B-1	A-1	B-1	A-1	B-4	A-4	B-5	A-5
	(重量%)	25	25	25	15	25	15	15	15	25	25	15	15	15	15	10	10	15	15	25	25
(III)成分	試料記号	SAG	SAG	SAG	SAAM	SAG	SAG	EVG		SG		9MG		SAG		EG		SAG		SG	
	(重量%)	10	10	10	10	10	10	15		15		15		15		5		5		10	
アイソット衝撃強度 ($Kg \cdot cm/cm^2$)		331	247	294	165	26	21	7.1	28	207	149	7.5	32	138	7.4	181	95	368	195	826	207
引張強度 (Kg/cm^2)		430	410	460	470	340	370	490	450	460	425	590	510	490	470	295	260	560	500	450	460

表 5 - 2

項目	番号	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
		19	14	20	15	21	16	22	17	23	18	24	19		
(I)成分	※試料記号	NY6		NY6		NY6		NY66		NY66		NY66			
	(重量%)	70		70		70		70		70		70			
(II)成分	試料記号	B-1	A-1	B-2	A-2	B-3	A-3	B-1	A-1	B-2	A-2	B-3	A-3		
	(重量%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
(III)成分	試料記号	EVG		EVG		EVG		EVG		EVG		EVG			
	(重量%)	15		15		15		15		15		15			
アイソット衝撃強度 ($Kg \cdot cm/cm^2$)		205	52	184	68	261	40	284	40	206	48	318	47		
引張強度 (Kg/cm^2)		610	450	590	485	680	460	680	455	640	480	660	475		

※(I)成分として使用した試料 : AB(AB樹脂), PBT(ポリブタレンテレフタレート), NY6(ナイロン6), NY66(ナイロン66)
 PPO(ポリフェニレンオキシド), PS(ポリスチレン), PPS(ポリフェニレンスルフィド)
 PP(ポリプロピレン), PC(ポリカーボネート), GPPE(ステレングラフト化ポリフェニレンエーテル)

注 アイソット衝撃強度 : ASTM D256
 引張強度 : ASTM D688 K準拠。

表 6

項目		番号	実施例 25	実施例 26	実施例 27
(I)成分	試料名		ダイラック232	ポリフェニレン エーテル	ポリスルホン
	(重量%)		60	65	45
(II)成分	試料記号		B-1	B-2	B-4
	(重量%)		20	10	15
(III)成分	試料記号		EVAL	SG	
	(重量%)		5	5	5
■ ガラス繊維 (wt%)			15	20	35
アイソット衝撃強度 (kg-cm/cm ² ノッチ) ASTM-D-256			19.5	25.1	13.7

■ 日東紡績社製；C899A-401

表 7

項目		番号	実施例 28	比較例 20	比較例 21	比較例 22
(I)成分：AS タイル769 (重量%)			70	70	75	75
	(II)成分	試料記号	B-1	A-1	—	B-1
	(重量%)		15	15	0	25
(III)成分	試料記号		SAG	SAG	BAG	—
	(重量%)		15	15	25	0
アイソット衝撃強度 (kg-cm/cm ² ノッチ)			14.3	2.4	1.3	2.7
引張強度 (kg/cm ²)			460	345	400	330

(注) アイソット衝撃強度：ASTM-D-256
引張強度：ASTM-D-638標準

表 8 - 1

項目	番号		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例	
	29	28	80	24	81	25	82	26	88	27	84	28		
(I) 成分	高密度ポリエチレン		ポリプロピレン		M S 樹脂 (MMA;50重量%)		A S 樹脂 (AN;80重量%)		ニトリル樹脂 (AN;90重量%)		ポリカーボネート 樹脂			
(II) 成分	B-1	A-1	B-1	A-1	B-2	A-2	B-8	A-8	B-1	A-1	B-1	A-1		
(III) 成分	EVCコポリマー		EVCコポリマー		SMGコポリマー		SAGコポリマー		SAGコポリマー		SAAMコポリマー			
ビコ摩純 (INDEX) (注1)	140	100	160	10	170	100	190	100	190	100	170	100		
デマ-シヤ屈曲 (注2)	○	×	○	△	△	×	△	×	△	×	○	×		

(表8-1のつぎ)

項目	番号		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例		比較例	
	85	29	86	80	87	81	88	82	89	88	40	84		
(I) 成分	ポリスルホン樹脂		ポリフエニレン オキサライド		ポリフエニレン スルフィド		ポリブチレン テレフタレート		ナイロン66		ポリ塩化ビニル			
(II) 成分	B-2	A-2	B-8	A-8	B-8	A-8	B-1	A-1	B-1	A-1	B-2	A-2		
(III) 成分	SAAMコポリマー		SGコポリマー		SGコポリマー		EVGコポリマー		EVGコポリマー		SMGコポリマー			
ビ コ 摩 耗 (INDEX) (注1)	180	100	170	100	160	100	180	100	180	100	170	100		
デ マ ー シ ヤ 屈 曲 (注2)	△	×	○	×	△	×	△	×	△	×	△	×		

(注1) ASTM D 2228に準じて測定した。いずれの場合においても、(I)成分として未変性のブロック共重合体を用いた比較内の組成物の摩耗量を100として表示した。数値が大きいほど耐摩耗性が優れることを決わす。

(注2) JIS K 6801に準じて測定し、次の基準に従って結果を評価した。

- ：屈曲回数 10,000以上
- △： " 5,000以上～10,000未満
- ×
- ×